

4

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2003 (07.08.2003)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/064557 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 11/06,
B01J 13/14, 13/00, C09C 3/10

[AT/DE]; Primelweg 3, 76297 Stutensee (DE). LAMPARTH, Iris [DE/DE]; Höhfeldstrasse 24, 76356 Weingarten (DE). WACKER, Friedrich [DE/DE]; Renkstrasse 1, 76133 Karlsruhe (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00204

(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH; Stabsabteilung Marketing, Patente und Lizenzen, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Januar 2003 (11.01.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 03 907.0 31. Januar 2002 (31.01.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH [DE/DE]; Weberstr. 5, 76133 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VOLLATH, Dieter



(54) Title: FLUORESCENT NANOPARTICLES AND THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: FLUORESZIERENDE NANOTEILCHEN UND DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The aim of the invention is to produce a fluorescence emitter for the ultraviolet and visible wavelength region, said emitter being chemically stable and non-toxic, or slightly toxic, and forming a suspension in water. To this end, fluorescent nanoparticles are used, the core of said nanoparticles consisting of an oxide ceramic material and the envelope thereof containing a fluorescent material and a polymer or a copolymer.

WO 03/064557 A1

(57) Zusammenfassung: Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Fluoreszenzemitter für den ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich vorzuschlagen, der chemisch stabil und ungiftig oder allenfalls schwach giftig ist, und der sich in Wasser suspendieren lässt. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch fluoreszierende Nanoteilchen, die einem Kern aus einem oxidkeramischen Material und eine Hülle, die ein fluoreszierendes Material und ein Polymer oder ein Copolymer enthält, aufweisen.

Fluoreszierende Nanoteilchen und deren Herstellung

Die Erfindung betrifft fluoreszierende Nanoteilchen gemäß dem ersten Patentanspruch und Verfahren zu deren Herstellung gemäß der Ansprüche 5, 6 und 7.

Fluoreszenzmitter werden für eine Reihe von Anwendungen gebraucht. Beispielsweise werden organische Farbstoffe als Laserfarbstoffe verwendet. Andere Einsatzgebiete liegen in der Fluoreszenz-Markierung von organisch-chemischen Stoffen oder biologischem Material, als fluoreszierende Sicherheitsmarkierungen oder als Druckfarben.

Es gehört zum Fachwissen, dass Pulver aus Halbleitern, insbesondere Pulver aus Galliumnitrid (GaN), Cadmiumselenid (CdSe) und Cadmiumsulfid (CdS), Fluoreszenzstrahlung emittieren. Die Fluoreszenz wird in diesen Teilchen zumeist mit "Quantum Confinement" – Phänomenen beschrieben. Ein Problem bei diesen Pulverteilchen ist, dass sie hochgiftig und krebserregend sind. Außerdem sind sie empfindlich gegenüber Oxidationsmitteln und daher in normaler Umgebung instabil. Beispielsweise lassen sie sich nicht dauerhaft und ohne eine chemische Reaktion in Wasser suspendieren.

Ein besonderer Bedarf besteht an Fluoreszenzmittern, die im Ultravioletten emittieren. Zwar gibt es eine Reihe von organischen Fluoreszenzfarbstoffen (siehe beispielsweise DE 34 08 028 A1). Organische Fluoreszenzfarbstoffe sind jedoch häufig ebenfalls giftig und manchmal außerdem feuergefährlich. Viele organische Fluoreszenzfarbstoffe müssen zudem in einem giftigen und feuergefährlichen organischen Suspensions- oder Lösungsmittel suspendiert bzw. aufgelöst werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, als Fluoreszenzmitter geeignete Stoffe anzugeben, die die beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Die Stoffe sollen insbesondere ungiftig oder allenfalls schwach giftig sein und sich zu einer

- 2 -

dauerhaften und stabilen Suspension mit Wasser oder anderen üblichen Lösungsmitteln als Suspensionsmittel suspendieren lassen. Das Fluoreszenzlicht soll im sichtbaren und/oder im ultravioletten Wellenlängenbereich liegen.

Die Aufgabe wird gelöst durch die fluoreszierenden Nanoteilchen gemäß dem ersten Patentanspruch und die Herstellung dieser Nanoteilchen gemäß den Ansprüchen 5, 6 und 7. Die weiteren Patentansprüche geben bevorzugte Ausgestaltungen der fluoreszierenden Nanoteilchen an.

Aus der DE 196 38 601 C1 und der DE 94 03 581 U1 sind oxidierte Nanoteilchen bekannt, die an sich für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck gut geeignet sind. Die erstgenannte Druckschrift beschreibt Partikel mit einem Kern u. a. aus einer Oxidkeramik und einer Hülle aus einem organischen Polymer sowie ein Verfahren zur Herstellung der Partikel. Der Durchmesser des Kerns kann 3 nm bis 100 nm und die Dicke der Hülle 1 nm bis 20 nm betragen. Aus der zweitgenannten Druckschrift sind u. a. Partikel aus einem Kern bestehend aus einer Oxidkeramik und einer Hülle bestehend aus einer weiteren Oxidkeramik bekannt. Der Durchmesser des Kerns soll zwischen 3 und 50 nm und die Dicke der Hülle 1 bis 5 nm betragen. In den Druckschriften sind außerdem Verfahren zur Herstellung solcher Nanoteilchen beschrieben.

Eine stärkere Fluoreszenzemission, die die Fluoreszenzemission der Kerne in den beschriebenen Partikeln deutlich übertrifft, erhält man, wenn die Hülle zusätzlich ein fluoreszierendes Material enthält. Dabei werden die oben erwähnten Dimensionen von Kern und Hülle beibehalten.

Solche Nanoteilchen können in zwei verschiedenen Ausführungsformen hergestellt werden.

Zum einen kann das fluoreszierende Material als Zwischenschicht zwischen dem oxidkeramischen Kern und der Hülle aus

- 3 -

dem Polymer oder Copolymer eingebaut werden. Idealerweise handelt es sich um eine monomolekulare Zwischenschicht. Monomolekulare Schichten sind technologisch sehr schwer herzustellen. Ohne wesentliche Qualitätseinbusse ist es jedoch für die Erfindung völlig ausreichend, wenn die Zwischenschicht 0,25 bis 2 nm dick ist.

Als Material für die Zwischenschicht eignet sich insbesondere Anthracen, Perylen oder Pyren. Das Polymer oder das Copolymer soll so ausgewählt werden, dass die Fluoreszenz möglichst wenig beeinträchtigt wird. Gut geeignet sind Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polymethacrylat (PMA) als Polymer und Mischungen von PMMA und PMA als Copolymer. Die Verwendung von fluorierten Kohlenstoffverbindungen ist in Einzelfällen von Vorteil. Als Kern eignet sich in allen Ausführungsformen Aluminiumoxid besonders gut; es können jedoch auch andere Keramiken eingesetzt werden.

In einer zweiten Ausführungsform werden Polymere oder Copolymeren eingesetzt, die selbst und ohne weiteren Zusatz oder ohne eine Zusatzschicht fluoreszieren. Solche Polymere oder Copolymeren sind beispielsweise Poly(p-phenylen), Poly(p-phenylenvinyl), Poly(2-vinylchinolin), Poly(9-anthrylmethyl)methacrylat und Poly(b-naphthylmethacrylat).

Die grundlegenden Schritte zur Herstellung der Nanoteilchen sind in den beiden oben genannten Druckschriften DE 196 38 601 C1 und DE 94 03 581 U1 erläutert. Prinzipiell wird bei allen Ausführungsformen der Nanoteilchen zuerst der Kern aus der Oxidkeramik hergestellt. Die Zwischenschicht aus der fluoreszierenden Verbindung wird anschließend in einer weiteren Reaktionszone auf den Kern aufgebracht. Zusätzlich können die Nanoteilchen durch Aufkondensieren eines Kohlenwasserstoffs oder einer fluorierten Kohlenstoffverbindung mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen auf einem Keramikkern oder auf der Zwischenschicht, mit der der Keramikkern überzogen ist, hergestellt werden.

Das mit den Nanoteilchen emittierte Fluoreszenzlicht liegt hauptsächlich im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 800 nm. Die erfindungsgemäßen Nanoteilchen lassen sich in den üblichen Lösungsmitteln, insbesondere jedoch in Wasser, leicht suspendieren. Sie sind nicht oder kaum giftig. Soweit giftige fluoreszierende Verbindungen eingesetzt werden, sind diese Verbindungen mit einer ungiftigen Polymer- oder Copolymerschicht abgedeckt. Ein besonderer Vorteil ist, dass das Fluoreszenzspektrum durch die Wahl des Materials für den Kern variiert werden kann. Die Wellenlänge der Fluoreszenzlinien lässt sich daher in gewissen Grenzen je nach Wunsch durch die Verwendung anderer Oxidkeramiken für den Kern einstellen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Figuren näher erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 das Fluoreszenzspektrum von superparamagnetischen Nanoteilchen mit einem Fe_2O_3 -Kern, einer Zwischenschicht aus Anthracen und einer Hülle aus PMMA;

Fig. 2 das Fluoreszenzspektrum von Nanopartikeln mit einem Al_2O_3 -Kern, einer Zwischenschicht aus Anthracen und einer Hülle aus PMMA;

Fig. 3 das Fluoreszenzspektrum von superparamagnetischen Nanoteilchen mit einem Fe_2O_3 -Kern, einer Zwischenschicht aus Pyren und einer Hülle aus PMMA;

Fig. 4 gibt erläuternde Hinweise zum Fluoreszenzspektrum gemäß Fig. 3.

In Fig. 1 ist das Fluoreszenzspektrum von Nanoteilchen dargestellt, deren Kern aus Eisen(III)-Oxid besteht und die eine fluoreszierende Zwischenschicht aus Anthracen aufweisen, die mit einer Hülle aus Polymethylmethacrylat abgedeckt ist. Als Vorläufersubstanz (Precursor) bei der Herstellung des Kerns in einem Mikrowellenplasma wurde $Fe(CO)_5$ und als Reaktionsgas Argon mit 10 Vol.-% Sauerstoff eingesetzt.

Fig. 2 zeigt das Fluoreszenzspektrum von Nanoteilchen, die statt des Eisenoxid-Kerns einen Aluminiumoxid-Kern besitzen. Der Kern wurde mit der Vorläufersubstanz Aluminiumchlorid und dem Reaktionsgas Argon mit 10 Vol.-% Sauerstoff hergestellt.

In Fig. 3 ist das Fluoreszenzspektrum von Nanoteilchen hergestellt, bei denen ein Kern aus Eisen(III)-Oxid mit einer fluoreszierenden Pyren-Zwischenschicht überzogen ist.

Es ist deutlich zu sehen, wie stark sich das Fluoreszenzspektrum ändert, wenn der Kern variiert wird. Mit den erfindungsgemäßen Nanoteilchen können daher Fluoreszenz-Emitter geschaffen werden, die durch einfaches Ändern des Kerns das gewünschte Fluoreszenzspektrum liefern.

Die Durchmesser der Teilchen, mit denen die Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, liegen bei 5 bis 10 nm; die Hülle ist ca. 0,5 bis 5 nm dick. Das Anregungslicht wies eine Wellenlänge von 200 nm oder 325 nm auf.

Patentansprüche:

1. Fluoreszierende Nanoteilchen, die ultraviolette und sichtbares Fluoreszenzlicht emittieren, bestehend aus
 - einem Kern aus einem oxidkeramischen Material und
 - einer Hülle aufweisen, die ein fluoreszierendes Material und ein Polymer oder ein Copolymer enthält.
2. Fluoreszierende Nanoteilchen nach Anspruch 1 mit einer Hülle, bei der an den Kern angrenzend eine erste Schicht aus einer fluoreszierenden Verbindung aufgetragen ist und die erste Schicht von einer zweiten Schicht bestehend aus dem Polymer oder Copolymer überzogen ist.
3. Fluoreszierende Nanoteilchen nach Anspruch 1 mit einer Hülle, bei denen als fluoreszierendes Material das Polymer oder das Copolymer eingesetzt werden.
4. Verwendung der fluoreszierenden Nanoteilchen nach Anspruch 1, 2 oder 3 als Emitter für Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 800 nm.
5. Verfahren zur Herstellung der fluoreszierenden Nanoteilchen gemäß Anspruch 2 mit den Schritten:
 - Herstellung eines oxidkeramischen Kerns in einem Plasma,
 - Aufkondensieren der fluoreszierenden Verbindung auf den Kern als eine Zwischenschicht,
 - Umhüllen des Kerns mit der Zwischenschicht mit einem Polymer oder Copolymer durch Kondensation und Polymerisation mindestens eines Monomeren durch Aufkondensieren.
6. Verfahren zur Herstellung der fluoreszierenden Nanoteilchen gemäß Anspruch 3 mit den Schritten:
 - Herstellung eines oxidkeramischen Kerns in einem Plasma,
 - Umhüllen des Kerns mit einem Polymer oder Copolymer, das

- 7 -

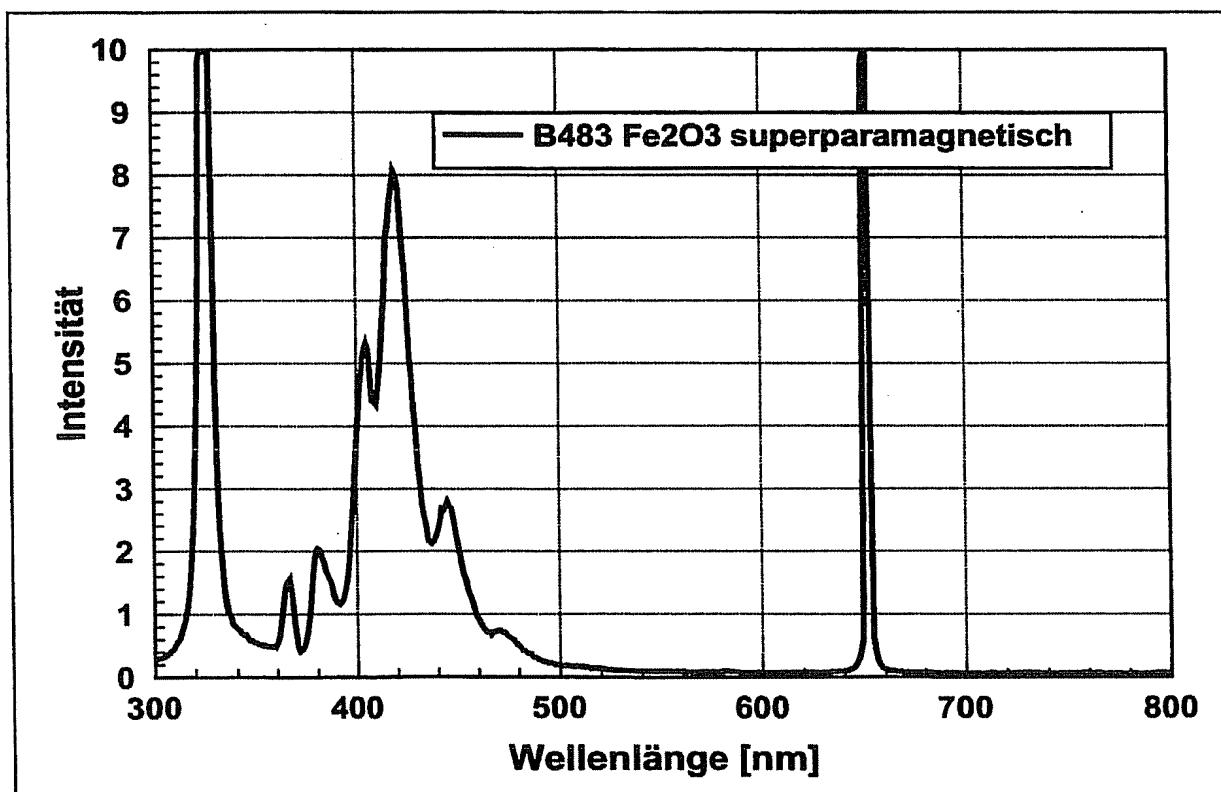
durch mindestens ein fluoreszierendes Monomer erzeugt wurde, wobei das mindestens eine Monomer auf dem Kern kondensiert und anschließend polymerisiert wird.

7. Verfahren zur Herstellung der fluoreszierenden Nanoteilchen gemäß Anspruch 3 mit den Schritten:

- Herstellung eines oxidkeramischen Kerns in einem Plasma,
- ggf. Umhüllen des Kerns mit einer fluoreszierenden Zwischenschicht,
- Umhüllen des Kerns einschließlich der ggf. vorhandenen Zwischenschicht durch Kondensation einer fluorierten Kohlenstoffverbindung mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen.

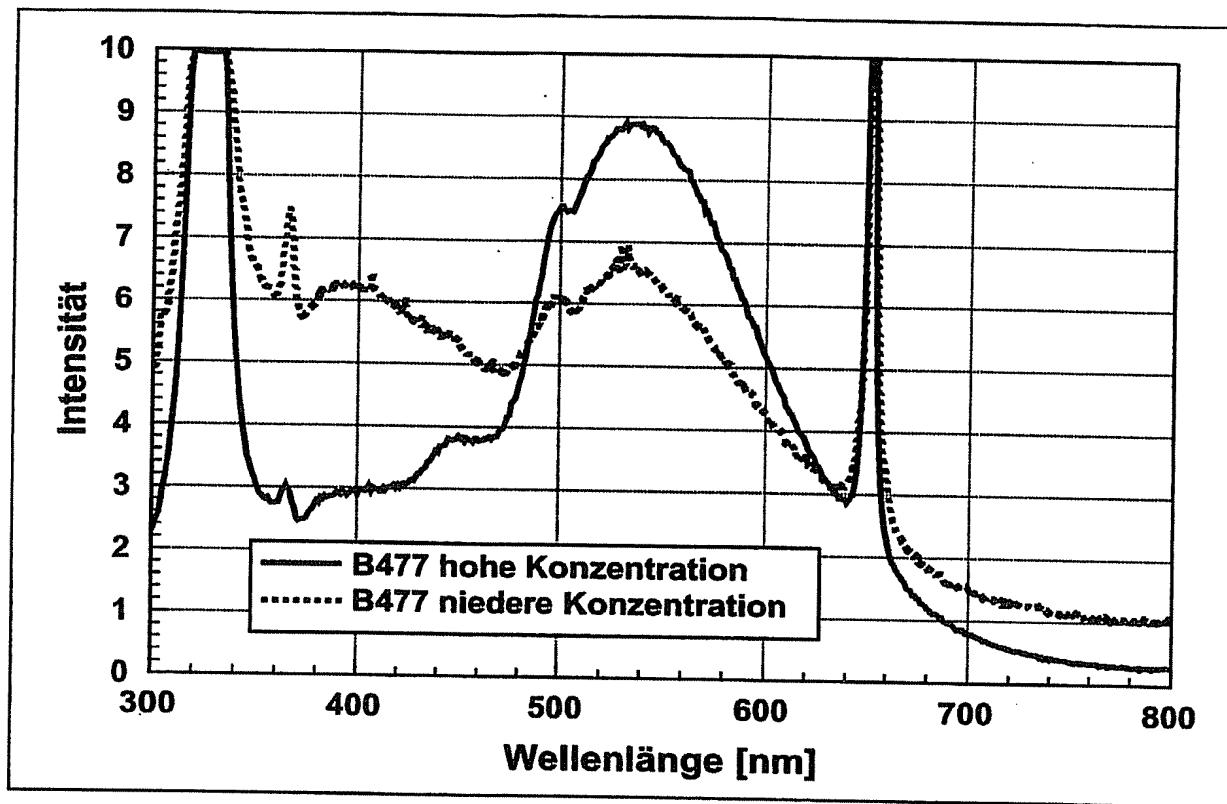
1/4

Fig. 1



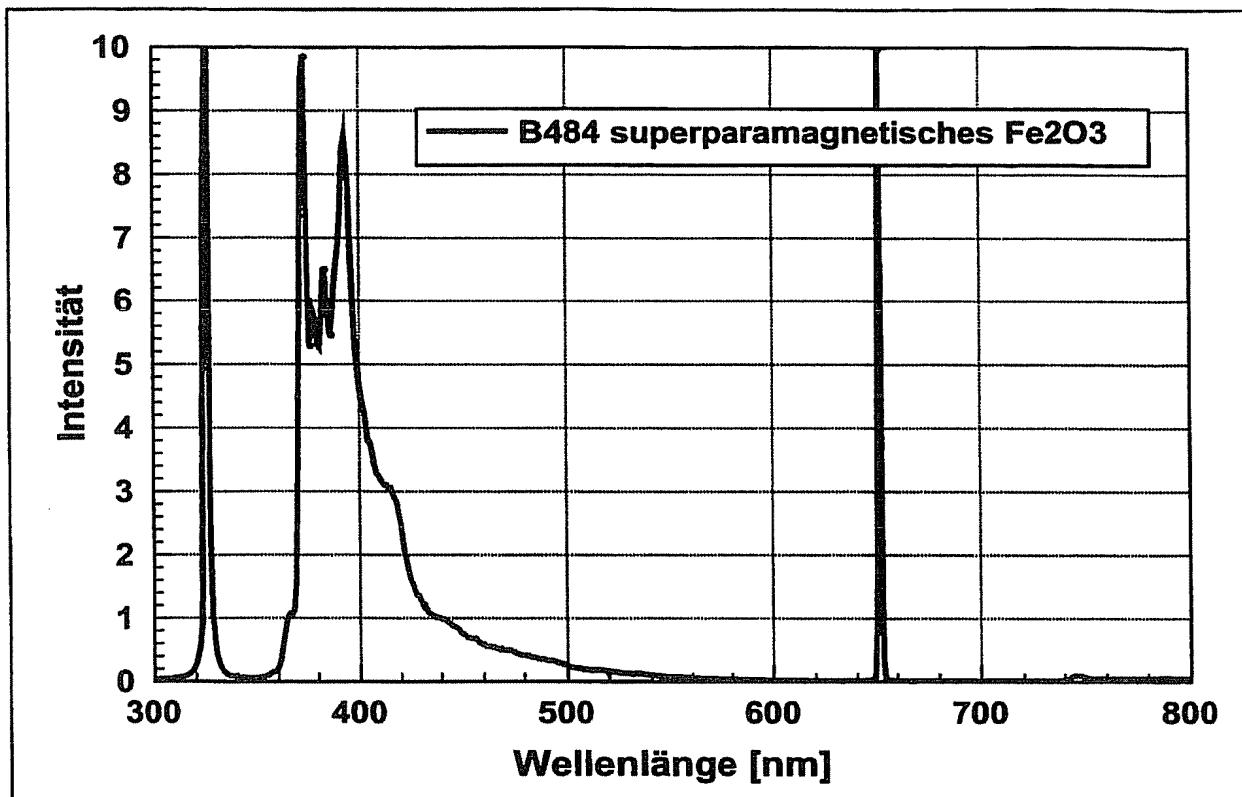
2/4

Fig. 2



3/4

Fig. 3



4/4

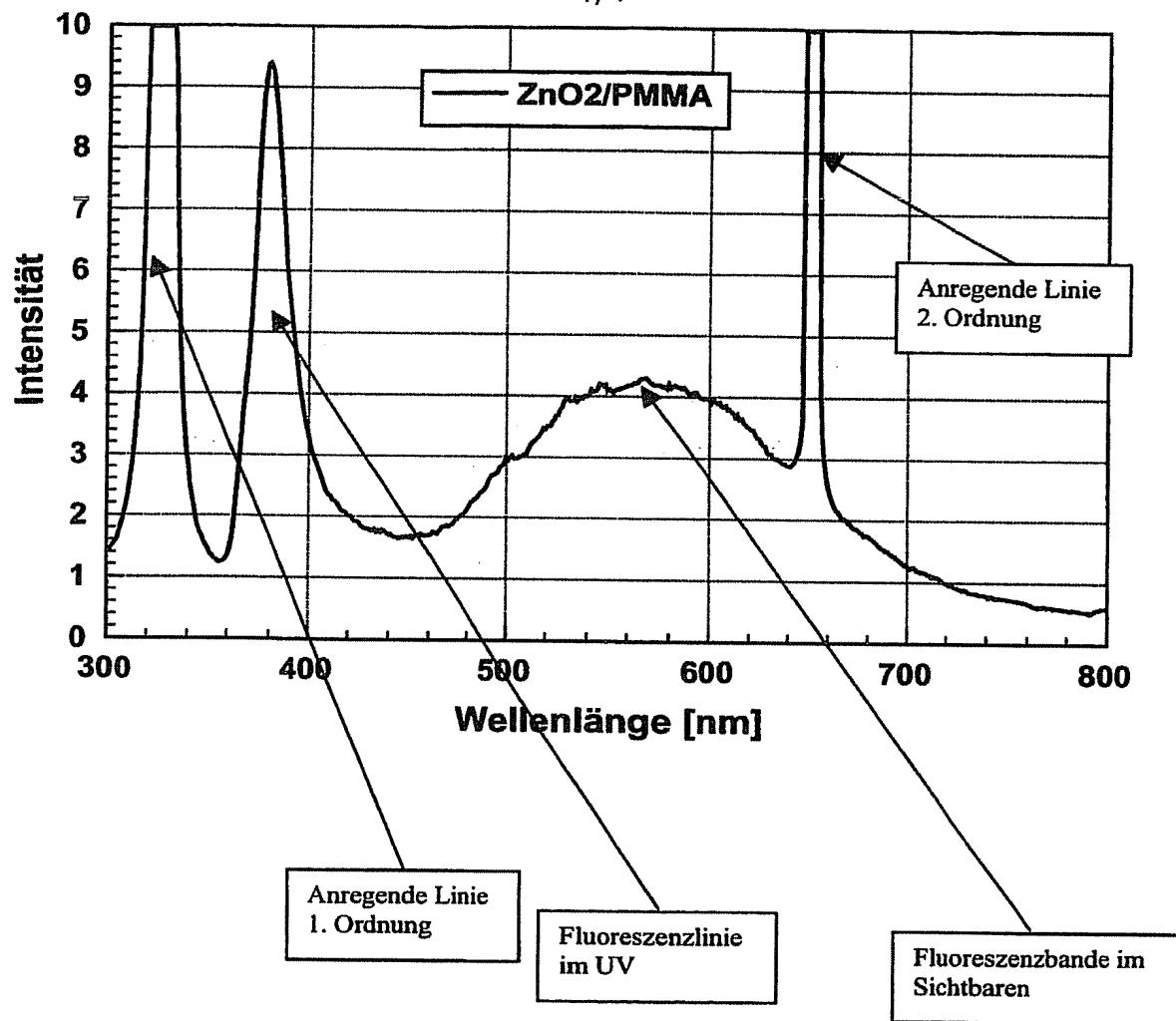


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09K11/06 B01J13/14 B01J13/00 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C09K B01J C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 38 601 C (KARLSRUHE FORSCHZENT) 26 February 1998 (1998-02-26) cited in the application the whole document ---	1-7
X	US 4 810 524 A (KUBOTA YUICHI ET AL) 7 March 1989 (1989-03-07) column 1, line 14-20 column 3, line 44-50 column 6, line 57-68 example 4 ---	1-4
Y	---	5-7 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2003

Date of mailing of the international search report

22/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5016 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doslik, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/00204

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 33 21 905 A (TDK CORP) 22 December 1983 (1983-12-22) page 2 page 9 example 4	1-4
Y	---	5-7
X	EP 0 768 351 A (NOF CORP) 16 April 1997 (1997-04-16) page 2, line 5-36 page 4, line 6 -page 5, line 51 examples	1-4
Y	---	5-7
Y	VOLLATH D ET AL: "SYNTHESIS OF NANOSIZED CERAMIC OXIDE POWDERS BY MICROWAVE PLASMA REACTIONS" NANOSTRUCTURED MATERIALS, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 1, no. 5, 1992, pages 427-437, XP000342549 ISSN: 0965-9773 the whole document	5-7
Y	---	5-7
Y	CHEN C-K ET AL: "LOW-POWER PLASMA TORCH METHOD FOR THE PRODUCTION OF CRYSTALLINE SPHERICAL CERAMIC PARTICLES" JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, NEW YORK, NY, US, vol. 16, no. 5, May 2001 (2001-05), pages 1256-1265, XP008007950 ISSN: 0884-2914 the whole document	5-7
Y	---	5-7
Y	WANG H ET AL: "RF PLASMA FABRICATION OF NANO-SCALED CERAMIC OXIDES FOR ENERGY DEVICES" PROCEEDINGS OF THE 30TH. INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE. ORLANDO, FL, JULY 30 - AUG. 4, 1995, PROCEEDINGS OF THE INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE (IECEC), NEW YORK, IEEE, US, vol. 2 CONF. 30, 30 July 1995 (1995-07-30), pages 295-300, XP000640167 ISBN: 0-7803-2771-3 the whole document	5-7
A	---	1-7
A	DE 20 11 306 A (TDK CORPORATION) 17 September 1970 (1970-09-17) page 4 page 6 example 3	1-7
	---	-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00204

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 269 018 A (TDK CORPORATION) 29 March 1972 (1972-03-29) column 2, line 67- --column 3, line 6 column 3, line 27-52 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00204

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19638601	C	26-02-1998	DE	19638601 C1		26-02-1998
US 4810524	A	07-03-1989	JP	58223437 A		26-12-1983
			DE	3321905 A1		22-12-1983
DE 3321905	A	22-12-1983	JP	58223437 A		26-12-1983
			DE	3321905 A1		22-12-1983
			US	4810524 A		07-03-1989
EP 0768351	A	16-04-1997	DE	69615304 D1		25-10-2001
			DE	69615304 T2		02-05-2002
			EP	0768351 A1		16-04-1997
			JP	3298891 B2		08-07-2002
			KR	222502 B1		01-10-1999
			KR	254534 B1		15-04-2000
			US	6376559 B1		23-04-2002
			CN	1332212 A		23-01-2002
			CN	1152328 A ,B		18-06-1997
			WO	9634063 A1		31-10-1996
			US	6022919 A		08-02-2000
DE 2011306	A	17-09-1970	FR	2036402 A5		24-12-1970
			BE	747096 A1		09-09-1970
			CH	520760 A		31-03-1972
			DE	2011306 A1		17-09-1970
			GB	1269018 A		29-03-1972
			JP	49008022 B		23-02-1974
			NL	7003389 A		14-09-1970
GB 1269018	A	29-03-1972	FR	2036402 A5		24-12-1970
			BE	747096 A1		09-09-1970
			CH	520760 A		31-03-1972
			DE	2011306 A1		17-09-1970
			JP	49008022 B		23-02-1974
			NL	7003389 A		14-09-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00204

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C09K11/06 B01J13/14 B01J13/00 C09C3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K B01J C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 38 601 C (KARLSRUHE FORSCHZENT) 26. Februar 1998 (1998-02-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-7
X	US 4 810 524 A (KUBOTA YUICHI ET AL) 7. März 1989 (1989-03-07) Spalte 1, Zeile 14-20 Spalte 3, Zeile 44-50 Spalte 6, Zeile 57-68 Beispiel 4	1-4
Y	----	5-7 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

8. April 2003

22/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dostlik, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/00204

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 33 21 905 A (TDK CORP) 22. Dezember 1983 (1983-12-22) Seite 2 Seite 9 Beispiel 4	1-4
Y	---	5-7
X	EP 0 768 351 A (NOF CORP) 16. April 1997 (1997-04-16) Seite 2, Zeile 5-36 Seite 4, Zeile 6 -Seite 5, Zeile 51 Beispiele	1-4
Y	---	5-7
Y	VOLLATH D ET AL: "SYNTHESIS OF NANOSIZED CERAMIC OXIDE POWDERS BY MICROWAVE PLASMA REACTIONS" NANOSTRUCTURED MATERIALS, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, Bd. 1, Nr. 5, 1992, Seiten 427-437, XP000342549 ISSN: 0965-9773 das ganze Dokument	5-7
Y	---	5-7
Y	CHEN C-K ET AL: "LOW-POWER PLASMA TORCH METHOD FOR THE PRODUCTION OF CRYSTALLINE SPHERICAL CERAMIC PARTICLES" JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, NEW YORK, NY, US, Bd. 16, Nr. 5, Mai 2001 (2001-05), Seiten 1256-1265, XP008007950 ISSN: 0884-2914 das ganze Dokument	5-7
Y	---	5-7
Y	WANG H ET AL: "RF PLASMA FABRICATION OF NANO-SCALED CERAMIC OXIDES FOR ENERGY DEVICES" PROCEEDINGS OF THE 30TH. INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE. ORLANDO, FL, JULY 30 - AUG. 4, 1995, PROCEEDINGS OF THE INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE (IECEC), NEW YORK, IEEE, US, Bd. 2 CONF. 30, 30. Juli 1995 (1995-07-30), Seiten 295-300, XP000640167 ISBN: 0-7803-2771-3 das ganze Dokument	5-7
A	---	1-7
A	DE 20 11 306 A (TDK CORPORATION) 17. September 1970 (1970-09-17) Seite 4 Seite 6 Beispiel 3	1-7
	---	-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00204

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 269 018 A (TDK CORPORATION) 29. März 1972 (1972-03-29) Spalte 2, Zeile 67- --Spalte 3, Zeile 6 Spalte 3, Zeile 27-52 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19638601	C	26-02-1998	DE	19638601 C1		26-02-1998
US 4810524	A	07-03-1989	JP	58223437 A		26-12-1983
			DE	3321905 A1		22-12-1983
DE 3321905	A	22-12-1983	JP	58223437 A		26-12-1983
			DE	3321905 A1		22-12-1983
			US	4810524 A		07-03-1989
EP 0768351	A	16-04-1997	DE	69615304 D1		25-10-2001
			DE	69615304 T2		02-05-2002
			EP	0768351 A1		16-04-1997
			JP	3298891 B2		08-07-2002
			KR	222502 B1		01-10-1999
			KR	254534 B1		15-04-2000
			US	6376559 B1		23-04-2002
			CN	1332212 A		23-01-2002
			CN	1152328 A , B		18-06-1997
			WO	9634063 A1		31-10-1996
			US	6022919 A		08-02-2000
DE 2011306	A	17-09-1970	FR	2036402 A5		24-12-1970
			BE	747096 A1		09-09-1970
			CH	520760 A		31-03-1972
			DE	2011306 A1		17-09-1970
			GB	1269018 A		29-03-1972
			JP	49008022 B		23-02-1974
			NL	7003389 A		14-09-1970
GB 1269018	A	29-03-1972	FR	2036402 A5		24-12-1970
			BE	747096 A1		09-09-1970
			CH	520760 A		31-03-1972
			DE	2011306 A1		17-09-1970
			JP	49008022 B		23-02-1974
			NL	7003389 A		14-09-1970